

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—200325

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
C 07 C 51/14 7188—4H
B 01 J 23/74 6674—4G
27/20 7059—4G
31/02 1 0 2 7059—4G
31/04 7059—4G
31/20 7059—4G
C 07 C 53/126 7188—4H
67/36 6556—4H ※

⑬ 公開 昭和57年(1982)12月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 単一分枝状 α -オレフィンのヒドロカルボキシ化方法

⑮ 特 願 昭57—90530

⑯ 出 願 昭57(1982)5月29日

優先権主張 ⑰ 1981年5月30日 ⑱ 西ドイツ (DE) ⑲ P3121573.4

⑳ 発 明 者 ベーテル・ホフマン
ドイツ連邦共和国マルル・リッ

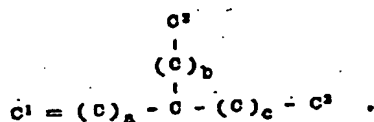
⑳ 出 願 人 ペル・ウエーク193
ヘミツシエ・ウエルケ・ヒュー
ルス・アクチエンゲゼルシャフ
ト
ドイツ連邦共和国マルル・クラ
イス・レックリングハウゼン
(番地無し)
㉑ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 単一分枝状 α -オレフィンのヒ
ドロカルボキシ化方法

2 特許請求の範囲

1. コバルト化合物とビリジンおよび/または
非オルト置換アルキルビリジンからなる群か
ら選ばれた助触媒とからなる触媒系の存在下
に少なくとも50バールの圧力および高められ
た温度において、次の基本構造



(上式中、 a 、 b および c について $7 \leq a + b + c + 4 \leq 40$ および $a \geq b$ 、 $a \geq c$ 、 $a < b$ なる関係が成立する)

を有する単一分枝鎖状 α -オレフィンを一酸化炭素および水またはアルカノールと反応せしめて、出発オレフィンの炭素原子 O^{a} または O^{c} の官能基化により形成されるカルボン

酸またはカルボン酸アルキルエステルによつて50%以上までなつているこれらの酸またはエステルの異性体混合物を得る方法において、反応を175ないし250℃の温度、2:1ないし15:1の助触媒:コバルトの比(炭素原子対コバルト原子)および50%以上のオレフィン反応率において実施することを特徴とする前記方法。

- 2 反応を250バール以下の圧力において実施する特許請求の範囲第1項に記載の方法。
3 $a = 0$ 、 $b = 1$ 、5、5...17そして $c = b + 2$ なる関係が成立する単一分枝鎖状 α -オレフィンから出発する特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

適当な触媒の存在下にオレフィンを一酸化炭素および水またはアルカノールと反応させることによつて脂肪酸または脂肪酸エステルを製造することはよく知られている(J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer Ver-

lag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967
参照)。

このヒドロカルボキシ化と呼ばれる反応は、
第一に、元素周期系の第8亜族の金属を含有す
る触媒の存在下に行なわれる。ニッケルおよび
コバルトは、特に好適な触媒金属であることが
判明した。これらの金属の触媒作用は、いわゆ
る助触媒の添加によつて更に高めることができ
る。すなわち、例えば、ヒドロカルボキシ化
触媒としてのコバルトの活性および選択性は、
ビリジンまたはビリジンの誘導体、特に非オル
ト置換アルキル誘導体の存在下に実質的に向上
せしめられる。

コバルト/ビリジンおよび/またはアルキル
ビリジンによつて触媒作用された直鎖状オレフ
インのヒドロカルボキシ化は、更に、出発オ
レフィンにおける二重結合の位置に無関係に常
に直鎖性の高い、すなわち、分枝した異性体を
僅かしか含有しない反応生成物をもたらすとい
う点において卓越している(米国特許第

3,507,891号、ドイツ特許出願公開第
2,912,489号各明細書参照)。

触媒系の選択に関係なく、分枝鎖状オレフィ
ンのヒドロカルボキシ化は、常に分枝鎖状反
応生成物をもたらす。予期されるべきヒドロカ
ルボキシ化生成物の分布および構造に関して
文献には不十分な記載しかなされていない。す
なわち、レッペ(Reppe)およびクレーパー
(Krepper)は(Justus Liebigs Ann. Chem.
582, 38-71参照)、2-エチルヘキサ
ン(1)のヒドロカルボキシ化においては、
最初の二重結合へのHおよびOOHの付加によ
つて誘導された2つの異性体(3-エチルヘプ
タン酸および2,2-メチルエチルヘキサノ酸)
がもつばら形成されることを報じている。

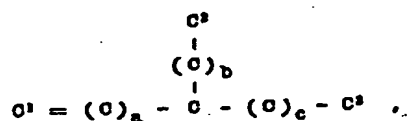
ヒドロカルボキシ化生成物またはそれらの
誘導体を例えば界面活性剤、可塑剤および潤滑
剤として使用するためには、これらの生成物の
使用技術的性質に所望の通りの影響を与えるこ
とができるように、異なつた組成の異性体混合

物を調製することがしばしば望ましい。

従つて、本発明の解決すべき課題は、コバル
ト化合物とビリジンおよび/または非オルト置
換アルキルビリジンからなる群から選ばれた助
触媒とからなる触媒系の存在下に、一定の単一
分枝鎖状 α -オレフィンを一酸化炭素および水
またはアルコールと、少くとも50バールの
圧力および高められた温度において反応せしめ
て、使用オレフィンの本来C=C二重結合に
よつて隣接炭素原子と結合していないそれぞれ
の末端に位置する炭素原子の官能化によつて得
られる酸またはエステルから50%以上までな
つてゐるカルボン酸またはカルボン酸アルキル
エステルの異性体混合物を生成することを可能
にする方法を開発することであつた。

この課題は、本発明に従つて、コバルト化合
物とビリジンおよび/または非オルト置換アル
キルビリジンからなる群から選ばれた助触媒と
からなる触媒系の存在下に少くとも50バール
の圧力および高められた温度において、次の基

本構造

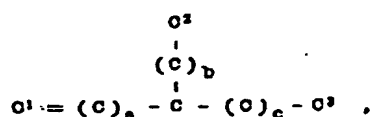


(上式中、a、bおよびcについて $7 \leq a + b + c + 4 \leq 40$ および $a \leq b$, $a \leq c$, $a < b$ なる関係が成立する)

を有する単一分枝鎖状 α -オレフィンを一酸化
炭素および水またはアルコールと反応せしめ
て、出発オレフィンの炭素原子 O^{a} または O^{d}
の官能基化により形成されるカルボン酸または
カルボン酸アルキルエステルから50%以上ま
でなつてゐるこれらの酸またはエステルの異性
体混合物を得るにあたり、反応を175ないし
230°Cの温度、2:1ないし15:1の助触
媒:コバルトの比(炭素原子対コバルト原子)
および50%以上のオレフィン反応率において
実施することによつて解決される。

本発明による方法に使用しうる単一分枝鎖状

α -オレフィンは、次の基本構造を有するものである：



(上式中、 a 、 b および c について $7 \leq a + b + c + 4 \leq 40$ および $a \leq b$ 、 $a \leq c$ 、 $a < b$ なる関係が成立する)。 $a = 0$ 、 $b = 1, 3, 5, \dots, 17$ として $c = b + 2$ であるようなオレフィンが好ましい。

この型の単一分枝鎖状 α -オレフィンは、一般に、ブテンまたはブテンの高級同族体の単二量化によつて製造されるが、プロピレンとブテンまたはこれらのオレフィンの高級同族体との共二量化によつても得られる。これらの各種製造方法は、第一に使用される触媒系によつて異なっている。普通の触媒は、アルミニウムアルキル(ドイツ特許第945,590号；E. Ziegler et al., Ann. 629, 121 (1960)

他の不活性溶媒と一緒に、かのいずれかで使用される。

使用される一酸化炭素は、合成ガスから公知の分離方法(低温蒸留、分子ふるい分離)によつて得られる。その際水を定量的に除去する必要はない。何故ならば、約10容量%を超えない水含有量は、経験によればこの反応の反応温度に有利に作用するからである。それに反して、触媒系の活性を害するすべての不純物は、必要を限りにおいてそして/またはできる限り除去しなければならない。

その他の反応成分として、本発明による方法においては水またはアルカノールが使用される。アルカノールとしては、水酸官能基を有するすべての第一および第二級のものが使用されうる。好ましいアルカノールは、4個までの炭素数を有するもの、すなわち、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ノープタノール、イソノープタノールおよびブタノール-2である。より高級なアルカノールを使用す

参照)またはアルミニウムアルキルとニッケルとの組合せ(K. Weissert, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978, a. 80 参照)である。単一分枝鎖状オレフィンの骨格がより小さなオレフィン単位から構成されるというこれらの方法のほかに、当然、すでに存在する0-骨格から出発しそして二重結合を例えばヘロゲン化水素または H_2O の脱離によつて生成せしめるという方法もまた存在する。

典型的な代表例は、例えば、2-エチルペンテン-(1)、2-エチルヘキセン-(1)、2-エチルヘプテン-(1)、2-ブチルオクタン-(1)、2-ヘキシルデセン-(1)、2-オクタドデセン-(1)、2-ヘキサデシルエイコセン-(1)および3-プロピルヘキセン-(1)である。

本発明による方法においては、すべてのオレフィンは、純粋な形が同じ型の他のオレフィンとの混合物としてかあるいはパラフィンまたは

ることが反応混合物の処理にとつて合目的でない限り、エステル化成分としてメタノールが好ましく使用される。

反応成分として使用される水またはアルカノールの量は、臨界的なものではない。オレフィンに対して1モル以下の水またはアルカノールが使用されうるが、到達しうる最高のオレフィン反応率は、更に反応成分の量によつて限定される。一般に、オレフィン1モル当り1ないし10モルの範囲の水またはアルカノールの量が使用される。

使用される触媒は、コバルト化合物および助触媒からなる。適当なコバルト化合物は、例えばジコバルトオクタカルボニルのようなカルボニル、例えばアセテート、ナフテネート、2-エチルヘキサノエート、ラウレートおよびステアレートのようなカルボン酸塩、更に炭酸塩および酸化物である。コバルトは、これらの化合物において、すべての可能な原子価段階で存在しうる。コバルトの濃度は、一般に、オレフィ

ン1モル当りコバルト0.001ないし0.2グラム原子、好ましくは0.01ないし0.08グラム原子である。

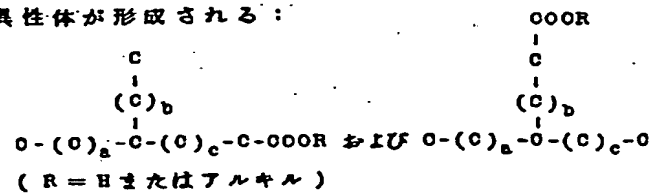
助触媒としては、ビリジンならびにすべての非オルト置換された、ハロゲン不含のビリジン誘導体、例えばβ-γ-ピコリン、3,4-および3,5-ルチジンおよびβ-およびγ-エチルビリジンが使用される。

本発明による方法に就いて重要なことは、以下の反応条件、すなわち、温度、助触媒：コバルトの比（酸素原子：コバルト原子）およびオレフィン反応率の組合わせである。

その場合、反応温度は、175ないし250℃、好ましくは180ないし200℃の範囲内であり、助触媒：コバルトの比は、2：1ないし15：1、好ましくは7：1ないし12：1の範囲内であり、そしてオレフィン反応率は、50%以上である。

驚くべきことには、これらの臨界的条件下においてのみ、出発オレフィンからもつばら次の

異性体が形成される：



上記の臨界的反応条件に加うるに一定の圧力範囲を選択するならば、有利であることが判明した。250バール以下、好ましくは100ないし200バールの圧力において操作するのが有利である。

一般に、本発明による方法は、オレフィンを水またはアルカノール、助触媒およびコバルト化合物と一緒に攪拌機を備えたオートクレープに装入し、そして不活性ガスを用いてバージすることによつて酸素を除去するというように実施する。所望の反応温度に調整した後、一酸化炭素を圧入する。自動制御される内部冷却ならびに一酸化炭素の反復圧入によつて温度および圧力を一定に保つことができる。コバルト化合物としてカルボニルを使用するならば、加熱

相の間にすでにカルボニルの安定性を保証する一酸化炭素圧力を供給することが推奨される。反応の間に取出される試料のガスクロマトグラフィ分析によつて反応の経過を追跡することができる。所望の反応率に達したときに、オートクレープの内容物を冷却しそして次に圧力を弛緩させることによつて反応を終了せしめる。

反応終了後、反応混合物は、金属コバルトの分離のための蒸留による処理の際にもたらされるコバルト化合物が酸化的に分解されるまで、20ないし100℃、好ましくは40ないし60℃の温度において酸素含有ガス、好ましくは空気を用いて処理される。この処理は、流下塔において反応流出物を酸素含有ガスと向流的に導くことによつて行なうことができる。酸化的分解は、色の変化（褐橙色から褐紫色へ）により極めて簡単に確認される。

酸素含有ガスによる処理に続いて、反応流出物は、蒸留により精製される。その際、まず未反応の水またはアルカノールおよびオレフィン

ならびに助触媒および反応生成物をコバルト含有残渣から分離し、そして次に分留にかけるといふように行なうか、あるいはコバルト化合物をあらかじめ分離することなく分留を実施することもできる。水またはアルカノール、オレフィン、助触媒およびコバルト含有残渣は、再びプロセスに再循環することができる。

本発明による方法は、不連続的に、ならびに連続的に実施することができる。連続法においては、多くの場合に触媒の前処理を行なうことが時宜になつている。その際、例えば、ビリジンまたはビリジン誘導体中に溶解されたコバルト化合物を別の反応段階において高められた温度（120ないし200℃）および高められた圧力（100ないし300バール）において水素含有一酸化炭素（H₂ 1ないし60容量%）を用いて少くとも5分間処理する。その際、コバルト化合物としてヒドロカルボキシル化合物の蒸留的処理によつて得られたコバルト含有残渣もまた使用されうる。前処理された触媒は、

オレフィンおよび水またはアルコールと一緒にヒドロカルボキシル化段階に使用される。

本発明による方法に従つて製造されたカルボン酸または飽和脂肪族カルボン酸のアルキルエステルは、アルコール、カルボン酸およびアミンならびにそれらの誘導体の製造のための出発生成物として使用される。その場合、アルコールは、亜クロム酸銅触媒を用いる水素化により、カルボン酸は、エステルの加水分解によりそしてアミンは、カルボン酸またはエステルをアンモニアと反応させ次いで水素化することによつて得られる。これらの生成物およびそれらの誘導体は、例えば、洗剤原料、潤滑油成分、乳化剤および可塑剤として使用される。

本明細書において表示された——本発明を更に詳細に説明する以下の例においても——百分率の記載は、特記しない限りモル多または重量多である。

例 1

ステンレス鋼製のオートクレーブ中に、2-

例 1 が繰返えされる。4.5 時間後に 87 % のオレフィン反応率に達した時に反応を中止する。ヘプタデカン酸メチルエステルに関する選択性は、95 % である。これらのエステルのうち、55 % は 8-メチルヘキサデカン酸メチルエステル、33 % は 10-メチルヘキサデカン酸メチルエステルそして 18 % は 3-ヘキシルウンデカン酸メチルエステルである。

例 3

例 1 による装置に 2-オクタルドデセン-(1) 1 モル、メタノール 2 モル、コバルト 10 % を含有するコバルトナフテネートの形でコバルト 0.04 グラム原子およびピリジン 0.45 モルを装入する。190 °C に加熱した後、まず分配器を介して 25 バールの H₂ を圧入し、次いで一酸化炭素を圧入することによつて 200 バールの全圧に調整し、この圧力を CO の数度の圧入により ±3 バールの範囲に一定に保つ。試料を採取してガスクロマトグラフィーによつて追跡された反応は、6 時間後に 92 % のオレフ

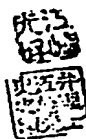
エチルヘキセン-(1) 1 モル、メタノール 2 モル、コバルト 10 % を含有するラウリン酸コバルトの形でコバルト 0.03 グラム原子およびγ-ピコリン 0.3 モルを装入する。185 °C に加熱した後、まず分配器を介して 25 バールの H₂ を圧入し、次いで一酸化炭素(CO)の加圧により 180 バールの全圧に調整し、この圧力を CO の数度の圧入によつて ±3 バールの範囲内で一定に保つ。試料の採取によりガスクロマトグラフィーによつて追跡された反応は、3 時間後に 90 % のオレフィン反応率において中断される。ノナン酸メチルエステルに関する選択性は、98 % である。これらのエステルのうち、42.5 % は 4-メチルオクタノ酸メチルエステル、27 % は 6-メチルオクタノ酸メチルエステルそして 18.5 % は 3-エチルヘプタン酸メチルエステルである。

例 2

2-エチルヘキセン-(1) の代りに 2-ヘキシルデセン-(1) を使用することを除いては、

イン反応率において中止される。ヘンエイ²ザン酸メチルエステルに関する選択性は、96 % である。これらのエステルのうち、55 % は 10-メチルエイ²ザン酸メチルエステル、35 % は 12-メチルエイ²ザン酸メチルエステルそして 18 % は 3-オクタトリデカン酸メチルエステルである。

代理人 江崎光好
代理人 江崎光史



第1頁の続き

⑤Int. Cl.³
C 07 C 69/22

識別記号

庁内整理番号
6556-4H

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.